



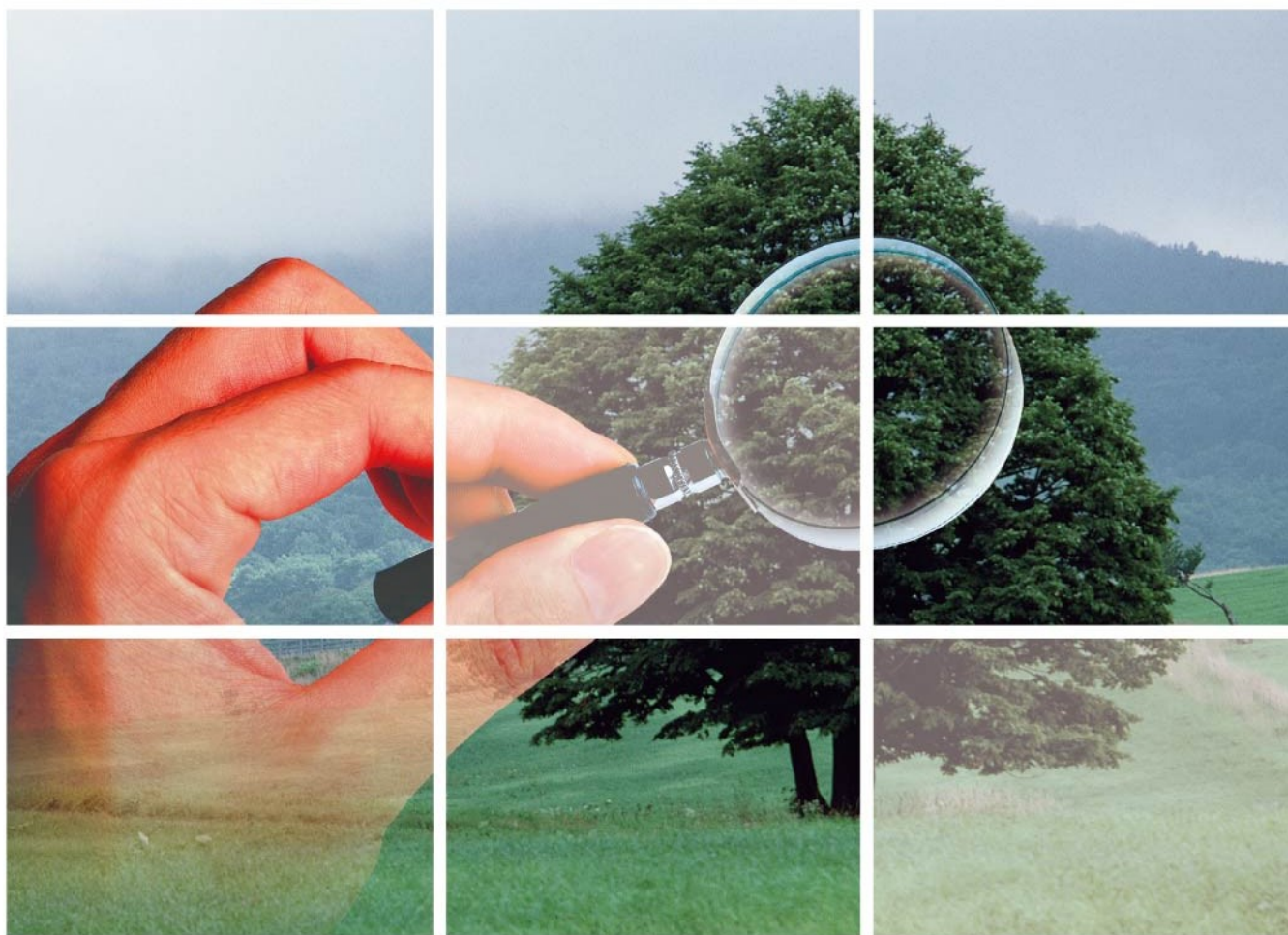
工業污染防治

Industrial Pollution Prevention and Control

117

本期專題：產業環境管理

中華民國一〇〇年七月 VOL.30 NO.1 July 2011



經濟部工業局 編印

INDUSTRIAL DEVELOPMENT BUREAU
MINISTRY OF ECONOMIC AFFAIRS
TAIWAN R.O.C.

117 工業污染防治

資源化再生

銅及其二次資源循環產業技術評析

.....吳俊毅、陳偉聖、申永輝、張祖恩、蔡敏行 1

廢觸媒再利用作為延遲性膠結材料之研究

.....林凱隆、張仁杰 35

廢水處理技術

電氧化處理反應性染料廢水之反應機制探討

.....何志軒、陳俊成、楊禎祿 57

環境檢測

環境鑑識科學及其應用：回顧與展望

.....阮國棟、顏春蘭、蘇國澤、顏己曉、李孝軍、吳婉怡 81

以濁度計快速篩檢法應用於加油站場址污染潛勢調查可行性之研究

.....劉文堯、范正成、廖珮瑜 111

溫室氣體

國內有機廢棄物堆肥化產生二氧化碳當量之探討

.....楊仁泊 135

本期專題：產業環境管理

物質流分析與企業環境管理

.....陳必晟、商能州、馬鴻文 153

企業水資源管理新指標－水足跡

.....周嫦娥、李繼宇、林惠芬、阮香蘭 175

環工人的新契機－企業與產業的環境與永續管理

.....胡憲倫、申永順、馬鴻文、鄒倫 201

產品碳足跡與碳標籤之制度介紹－兼談台灣淨水場之碳足跡評估

.....胡憲倫、林郁孜、范景雯、王立祥、林家弘 217

結合生命週期評估及成本分析技術於民生系統之應用－

以工業區廢水廠處理系統為例

.....申永順、吳炯達 233

企業與產業的能源與碳管理

.....黃英傑 259

廢水處理技術

電氧化處理反應性染料廢水之 反應機制探討

何志軒*、陳俊成**、楊禎祿***

摘 要

本研究分別以化學氧化劑(市售漂白水)氧化程序、間接電化學氧化程序與直接電化學氧化程序等實驗結果，探討電氧化裂解有機反應性染料之化學反應途徑，並提出 3 種電氧化分解有機化合物之反應機制。綜合研究與文獻資料顯示，以直接電氧化法處理有機染料，透過氯的氫氧化物或離子產生氧化作用，與電反應槽內產生的二次氧化劑，及極板上的直接氧化等三種反應途徑。這樣的機制可以解釋何以電化學程序所產生的新鮮次氯酸溶液比市售漂白水對染料去色更有效，同時也可以解釋直接電氧化法與間接電氧化法對 COD 的去除效率差異。實驗結果提出以電氧化法處理染料廢水的定量數據，可供反應器與程序設計參考，並為未來研究與系統優化提供研究基礎。本研究結果確認直接電氧化處理染料廢水之色度與有機物分解，主要基於上述 3 種反應途徑的綜效呈現。

【關鍵字】電化學氧化、有機反應性染料廢水、化學反應機制

*大漢技術學院土木工程及環境資源管理系 助理教授

**淡江大學水資源及環境工程研究所 副教授

***美國麻州大學先進科技研究中心環境化學實驗室 研究員及兼任教授

一、前言

傳統典型的染色程序中，大約有 50~80% 的反應性染料會固定在纖維上，殘留剩餘的染色廢水則導入染缸或進入洗布作業。由於染料在布上的固定性相對較差，大約有 50% 的成本是來自洗滌階段與放流水處理^[1]。每一英磅反應性染料的染整程序約需使用 15~20 加侖的水，此程序的放流水通常呈暗褐色，以肉眼就可看到顏色。目前每年約會產生 700,000 噸來自使用 100,000 種商用染料的染整廢水^[2]。由於每種染料均有複雜的分子結構與不同的物化特性，因此處理個別的染料廢水均有其特定的問題要克服。目前已有許多既有的染料廢水的去色方法，但沒有任何一種方法適用於所有染料廢水。近年有關染料廢水去色方法的研究與進展相當可觀，其中以高級氧化程序(AOP)與電氧化程序(EO)的研究數量最多^[3]。一般認為以 AOP 程序分解染料是因反應性強的 $\text{HO}\cdot$ 自由基的生成，因其氧化還原電位為 2.80V，幾乎可氧化大部分有機與官能基的鍵結。這一類的自由基反應性強且極不穩定，需藉光化或化學反應產生才能繼續存在。根據 $\text{HO}\cdot$ 自由基的生成，高級氧化程序可分類為以 H_2O_2 為主^[4,5]，以臭氧 O_3 為主^[6,7]，及以 UV 為主^[8-9]。大部份應用是以化學及照射兩者齊用，以產生共效的去色效果，其中最重要的高級氧化程序有 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ， $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 及 Fenton reagent 等。以電氧化程序可有效去除染料廢水色度並且不會產生汙泥，過去已針對此程序已有深入的研究^[10-14]。此程序藉電解產生氧化劑如 H_2O_2 、ozone、hypochlorous acid (HOCl)、hypochlorite(OCl^-)或 chlorine(Cl_2)，等，用以分解水溶液中的有機染料。一般電氧化程序可分成直接、間接可回復與間接不可回復等三類，其中以間接不可回復氧化程序最廣為使用。

反應性藍色染料(RB 19)如圖 1 所示，為一蒽醌基(anthraquinone-based)的 vinylsulphone 染料。此染料因具高彩度的藍色與光鮮度，因此經常被使用。將染料分子固定於纖維，利用纖維素上的羥基中加入親核性乙烯磺基(nucleophilic addition of vinylsulphone group)的共軛雙鍵。近年來 RB 19 染料成為許多研究染整廢水處理的標的汙染物，從有關處理含 RB 19 染料溶液或放流水的研究文獻中，有以電氧化法^[14]；以氧化劑如 OH 自由基^[15]、臭氧^[16]、Fenton's reagent^[17]、次氯酸根^[18]、溴化

物(bromate)^[19]，以酶分解^[20]、以生物分解去色^[21]；以 MgO 吸附^[22]及以電混凝法處理^[23]。由於電氧化法既簡單又有效率，因此本研究進一步深入探討其反應機制。

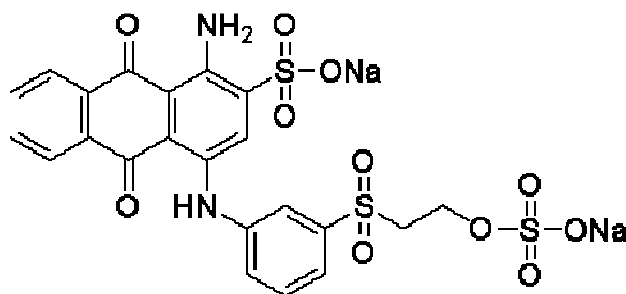
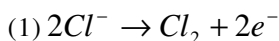


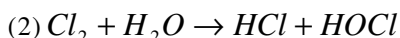
圖 1 有機染料 Reactive Blue-19 化學結構式

二、電化學理論基礎

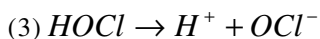
添加氯化鈉(NaCl)電解質之電解液，經通電後會使電解液內部因氯離子的存在，於陽極部分生成氯氣^[3,24]。



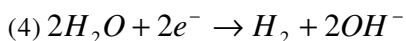
當氯氣在水溶液中反應生成鹽酸(HCl)與次氯酸(HOCl)。



水溶液中的次氯酸再分解成次氯酸根與氫離子。



陰極部分則因水被還原生成氫氣與氫氧根自由基。



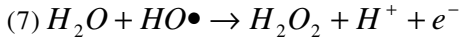
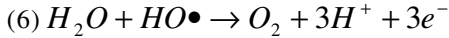
最終存留在水溶液的主要氧化劑物種($Cl_2/HOCl/OCl^-$)，則必須視溶液中 pH 而定^[25]。由於生成的各種氧化劑其溶解度與氧化還原電位都差異很大，與染料的反應速率特性，主要取決於溶液的 pH 值。

除了氯氣的化合物外，大多數在高級氧化程序中所使用的氧化劑，幾乎都可以在電解槽內產生，水的電解過程中氫氧自由基會在陽極板表面生成^[13,26]。

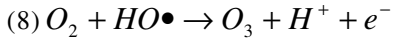


水與自由基反應生成氧氣分子與氫離子。

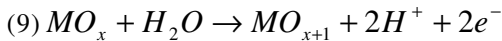
60 電氧化處理反應性染料廢水之反應機制探討



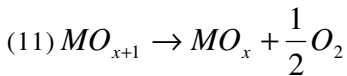
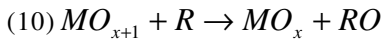
氧氣分子繼續在陽極反應生成臭氧。



這些二次氧化劑相對於氫氧自由基較穩定，當在陽極板表面生成時會很快地溶入溶液當中。雖然不易確定這些電解生成的氧化劑量，但只存在這些氧化劑，便會大大增進氧化能力，並大幅減少處理色度與 COD 的時間。除了這些二次氧化劑外，在陽極板表面的直接氧化作用，亦在染料的分解上占相當重角色^[27]。在以金屬氧化物(MO_x)為陽極板上的直接氧化，牽涉電化學反應中因水解離而形成具活性的過氧金屬氧化物(MO_{x+1})。



過氧金屬氧化物(MO_{x+1})則具有較高活性，是有機物氧化與氧氣生成的主要機制。



其中：

R：有機化合物。

RO：更高氧化態之有機化合物。

由以上兩個反應(10)與(11)所產生的高氧化態有機化合物 MO_x，透過反應(9)再次生成 MO_{x+1}。

本研究目的為探討並且定量電化學氧化法，分解蒽醌基反應性染料的效率。如同在本文所提出的程序化學反應，以電氧化法分解 RB 19 染料有 3 個主要路徑。本研究評估間接電氧化程序中，透過氯的氫氧化物之主要氧化，與二次氧化物極陽板上的直接氧化等等的綜效作用，以分解 RB 19 染料。此等綜效作用將可大幅提高以電化學處理染整廢水的色度與 COD 之效果。

三、實驗材料與方法

1. 實驗材料

實驗所使用之反應性染料係採用美國 Clariant Corporation® 所生產反應性藍色染料 Reactive Blue-19, RB-19 (Drimaren Blue CL-BR p, C. I. 61200) 1-amino-2-sulfo-4-(3-sulfoxy-ethyl-sulfo-phenyl-1-yl-amino)-5,10-anthraquinone ($C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$, MW 626.54 g/mole), 其化學結構式如下圖 1 所示。為確實了解染料廢水之裂解特性, 分別配置不同濃度染料溶液作為實驗用染料廢水使用。實驗所使用之商業用次氯酸鈉(Bleach)係採用美國 Clorox® 所生產商業用漂白劑, 標示含有次氯酸鈉($NaOCl$)為 6%, 其他主要成分為水與極少量的安定劑成分。

儲備溶液為將染料與去離子水混合, 裝罐後以鋁箔包覆並放置於暗處, 以防曝光反應。次氯酸鈉則購自商店的漂白水, 起始濃度利用購自 Sigma Aldrich (Atlanta, GA)的高純度 $Na_2S_2O_3$ 氧化還原電位滴定而得。

2. 儀器設備與分析方法

本研究使用實驗室規模的電化學處理系統如圖 2 所示, 本系統包括直流電源供應器、電源控制與量測單元、電解反應槽、儲槽、供水幫浦、控制閥、流量計及循環幫浦。電化學反應槽則以壓克力材質訂製之反應槽, 配有一對鈦金屬外 H 層鍍上 RuO_2 的陰陽兩極板。極板尺寸為 $150mm \times 100mm \times 2.5mm$, 反應槽二側設有小凹槽, 可分別置放並固定陽極與陰極電極板, 二極板間距為 3cm, 極板之有效反應面積為 $100cm^2$, 反應槽體積為 $300cm^3$ 。本研究的實驗大多採用批次式試驗進行探討與分析。

62 電氧化處理反應性染料廢水之反應機制探討

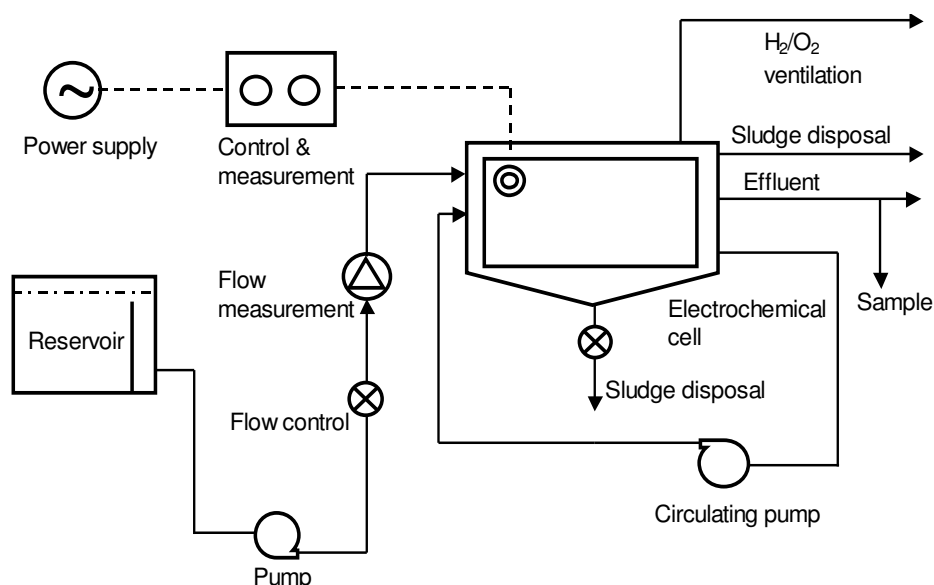


圖 2 電化學實驗系統示意圖

為能確認商業用次氯酸鈉內所含次氯酸根的實際濃度，利用氧化還原電位滴定法。一般而言，次氯酸鈉屬強氧化劑，此時位於較高的氧化電位值，因此配置 0.01M 硫代硫酸鈉($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ；sodium thiosulfate)作為還原劑使用。以 American Scientific Products, ASC[®]PORTA/pH 4 電位計作為測量電位變化設備，當電位瞬間變化時可視為滴定終點，並可計算出實際含有次氯酸根濃度。利用 HACH[®]分光光度計 UV/VIS DR-4000 進行分析 RB-19 與 OCI^- 特定波長吸收值並求出吸收值與濃度迴歸關係式。同時在化學裂解過程亦利用 UV/VIS 掃描其特定波長之吸收值變化。COD 分析採用美國環保署認可方法 HACH Method 8000，Color 以 HACH Method 10048(ADMI 法)。直流電源供應器使用 Electro Industries, Inc.生產 Model 3670 dual range。pH 計為 Fisher Scientific 廠牌 AB 15 型配搭 Accumet glass 電極，每天以標準液校正。COD 檢測方法採用美國環保署認可 HACH method 8000^[28]量測，該方法修改水質標準檢驗方法中^[29]之滴定方法。

3.RB 19 的確認與分析

分別先以 1 克 RB 19 與 1 升去離子水混合配製水溶液(RB 19 濃度 1,000mg/L)，因受限分光光度計儀器對於 RB 19 在特定吸收峰位置之偵測極限，將其 RB 19 溶液再加以稀釋至 150mg/L。由圖 3 顯示 RB 19 的分光光度計的吸收光譜範圍，其特定吸收峰位置(最大吸收波長)為 601nm，因此以此為後續研究的色度吸收波長。配製的標準溶液在 601nm 波長的吸收光度與染料濃度間之線性關係相關係數為 0.9973，此線關係如性方程式(12)所示^[18]。

$$(12) Abs = 8.272 \times C_{RB-19}$$

其中：

Abs：601 nm 波長的吸收值

C_{RB-19} ：RB 19 的濃度[mM]

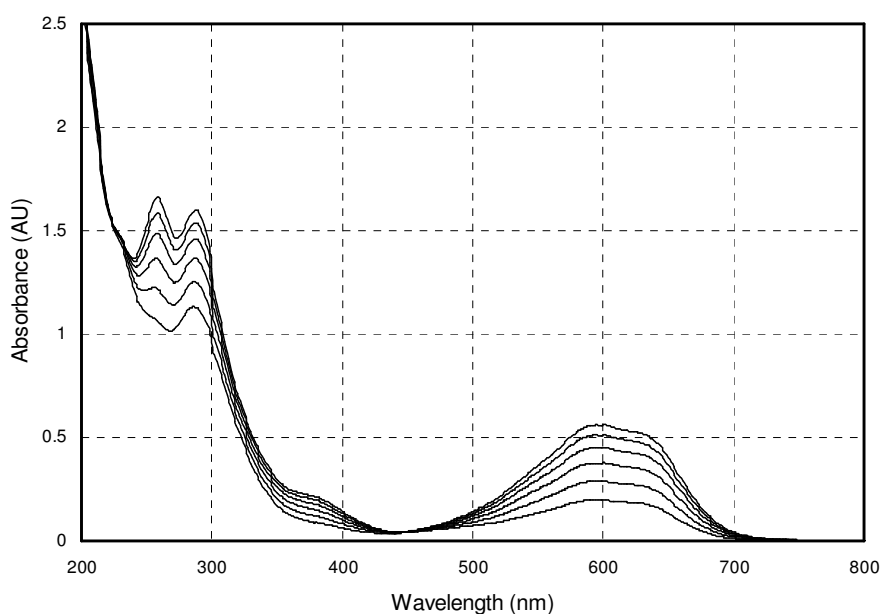


圖 3 RB 19 染料稀釋溶液以分光光度計掃描之吸收波長範圍

64 電氧化處理反應性染料廢水之反應機制探討

4. OCl⁻的濃度確認與分析

以市售漂白水所配製水溶液，再以 0.01M 的 Na₂S₂SO₃ 溶液滴定出 OCl⁻的含量。在滴定同時連續監測氧化還原電位變化。分別以幾組標準溶液，藉由先前配製的溶液進行稀釋配製，標準溶液以 HACH DR/4000 分光光度計掃描 250 至 400 nm 的吸收光譜，發現當波長以 292 nm 為最大吸收波長。因此利用 292 nm 波長與 OCl⁻的含量所建立之檢量線。吸收光度與 OCl⁻濃度間之線性關係式如方程式(13)所示^[18]。

$$(13) Abs = 1.0466 \times C_{OCl}$$

其中：

Abs：292 nm 波長的吸收值

C_{OCl⁻}：次氯酸根濃度[mM]

四、結果與討論

RB 19 染料與次氯酸根的化學反應已在之前的研究討論過^[18]，本研究以實驗辨別 RB 19 染料與次氯酸根及二次氧化反應劑，與有無極板直接接觸的氧化反應。直接處理法是以 NaCl 水溶液直接注入具平行極版的電化學反應槽，以產生氧化劑，並混合 RB 19 染料的水溶液進行電解，以評估去除色度與 COD 的效率。一般在直接法中，RB 19 染料會被電解槽中的氯氧化合物與二次氧化反應劑，與陽極金屬氧化物的極板表面直接接觸氧化。

1. 間接電解處理法

依方程式(1)至(3)，電解槽內電解氯化鈉水溶液會產生氯氧化合物與其它氧化劑，方程式(4)描述 OH⁻自由基會在陰極生成，使電解槽內混合溶液的 pH 值升高。由於氯氣、次氯酸與次氯酸根存在濃度與溶液中的 pH 值關聯很強，所以必須對溶液的 pH 值進行監測。本研究以實驗探討這些氧化劑間的變化與互動，探討變數包括 1g/L 與 2g/L 濃度氯化鈉溶液，與作用 10、15 及 20 伏特的電解槽電壓。

由圖 4 結果顯示，pH 在 10 分鐘內從 6.5 增加至 9.2，然後穩定停留於 9.2 直至電解時間持續 30 分鐘。以 2 g/L 氯化鈉濃度與 20 伏特電壓的條件，在電解槽內會產生 2,700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的電導度與 22 mA/cm^2 的電流密度。電流迅速產生大量的 OH^- 自由基，使 pH 在一分鐘就上升至 9.2。以 1 g/L 氯化鈉濃度及 10 伏特的電壓條件，在電解槽內會產生 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 的電導度與 5 mA/cm^2 的電流密度。pH 以較緩慢的速度在一分鐘內由 6.5 上升至 7.6，在 30 分鐘的電解後 pH 達到 9.2。在這兩種條件下，電解初期溶液的 pH 值只有稍微差距。

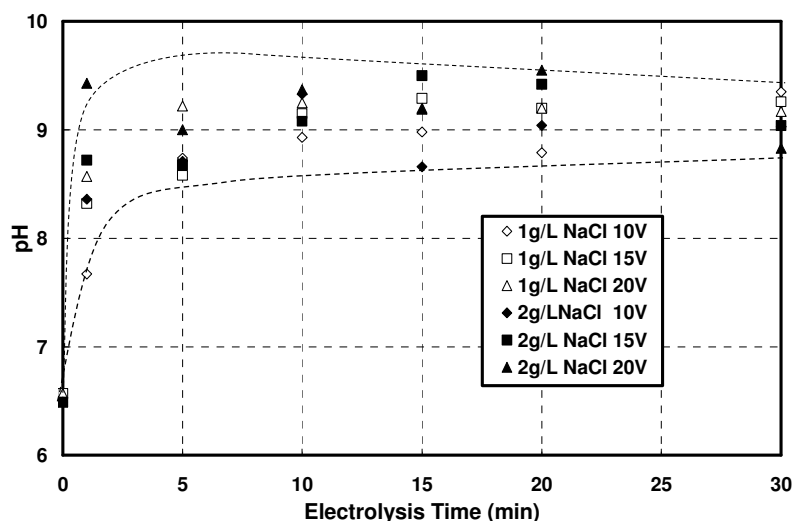


圖 4 以 1 g/L 及 2 g/L 之 NaCl 為電解質電解中 pH 隨時間的變化

因氧化劑是在電解過程中產生的，因此以氧化還原電位 ORP 監測該程序的很好指標。在整個電解過程中，固定時間採樣並量測其 ORP 與 pH 值。圖 5 顯示混合溶液的 ORP 對電解時間的變化。雖然在 1 g/L NaCl 溶液中可觀測到 ORP 測值上下變動很大，但在高濃度時 ORP 測值則較穩定且合理。當 2 g/L NaCl 溶液條件時，電流快速上升使 pH 達到 9.4。在 pH 為 9.4 環境， OCI^- 是溶液中產生的所有氯化合物中之主要的成分。當簡單的機制只產生單獨的 OCI^- 時，ORP

66 電氧化處理反應性染料廢水之反應機制探討

測值會穩定地增加如圖 5 中的虛線所，但當溶液濃度為 1g/L NaCl 時，情況則不太一樣。其過程中會產生足量的 OH^\cdot 自由基，讓溶液的 pH 值在前幾分鐘上升到 7.6，而在 pH 為 7.6 時，氯氧化合物中的 HOCl 與 OCl^- 會呈均勻分配^[25]。因 HOCl 具有 1.49 V 的氧化還原電位，而 OCl^- 則只有 0.94 V^[14]，所以 HClO 在 ORP 的測值上應有更大的貢獻量。這可以解釋何以在點解初期雖然 NaCl 濃度低但卻有高的 ORP 測值，相同現象也曾在別的研究中發現過^[30]。這種情況只會在初始的 pH 值低於 7.0 的條件下發生。

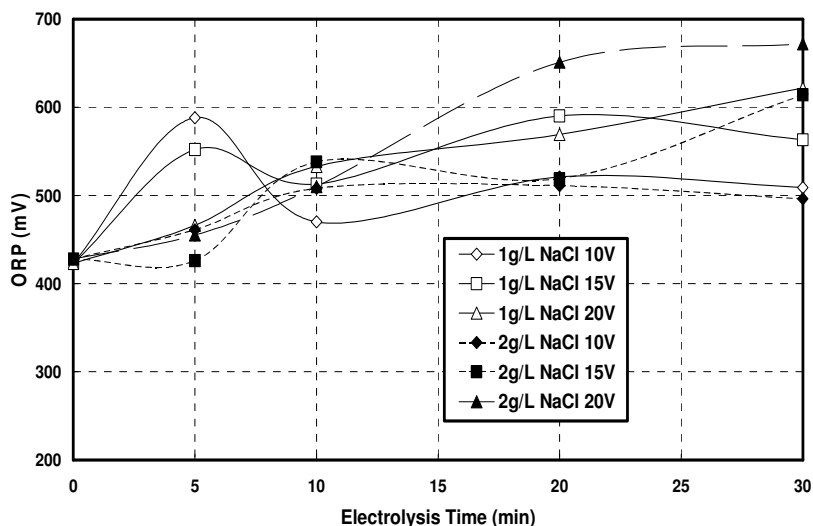


圖 5 以 1 g/L 及 2 g/L 之 NaCl 為電解質電解中 ORP 隨時間的變化

為確認其它反應劑對氧還原電位量測值的貢獻，將電解中採樣出的溶液以 NaOH 調整其 pH 成 10，在 pH 10 的狀況下，所有氯氧化合物都轉化為具最大吸收波長 292 nm 的 OCl^- ，在調整 pH 後，以分光光度計分析樣本。混合液中 OCl^- 的濃度以 292 nm 波長的吸光度帶入方程式(13)，圖 6 顯示混合液中 OCl^- 濃度隨著電解時間的變化。比較圖 5 中虛線的 ORP 與 OCl^- 濃度，可發現在早期過程中 OCl^- 濃度增加較快，在 10 分鐘後逐漸變慢。如所預期的，當 NaCl 的濃度愈高，溶液中產生的 OCl^- 濃度也愈高。這指出 ORP 的變動是由於在電解程序中二次氧化劑的生成。

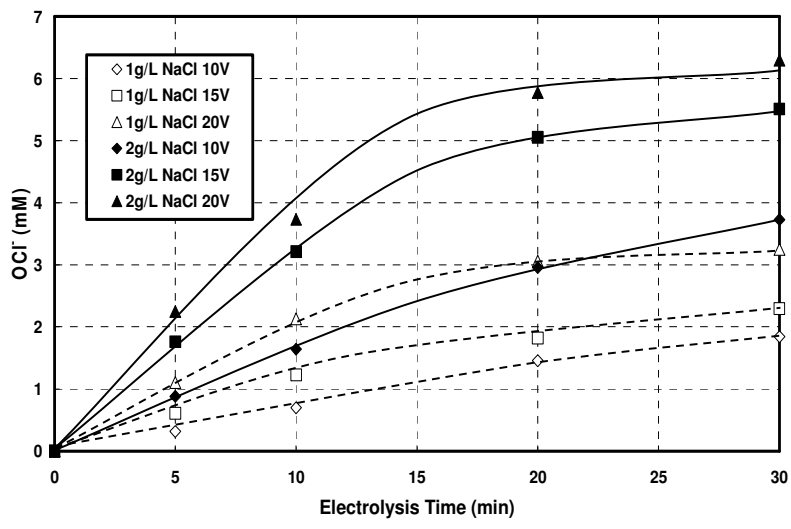


圖 6 以 1 g/L 及 2 g/L 之 NaCl 為電解質電解中 OCl⁻濃度隨時間的變化

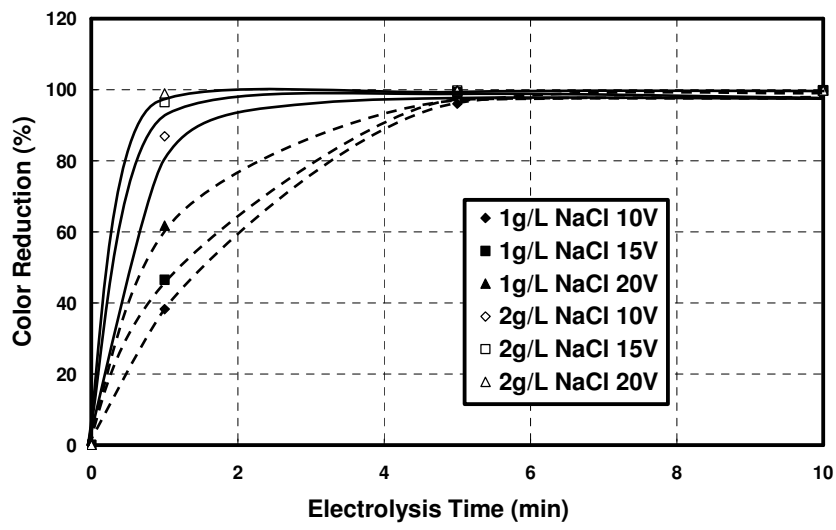


圖 7 以 1 g/L 及 2 g/L 之 NaCl 為電解質電解得出之氧化劑處理 100 mg/L RB 19 染料溶液色度去除率

68 電氧化處理反應性染料廢水之反應機制探討

在電解程序中，從電解槽取出 10ml 的溶液，再與 10ml 濃度 100mg/L 的 RB 19 染料溶液混合，以檢驗其去除色度與 COD 的效率。溶液混合後放置於室溫一周時間，以確定反應已完全完成。圖 7 顯示色度的去除效率。以 2g/L NaCl 溶液須花 1 分鐘電解以產生足量的 OCI^- 與二次氧化劑，以獲得高於 90% 的色度取去除。就算只以 1g/L NaCl 溶液，本程序也可以在 10 分中內產生足夠的氧化劑，達到 99% 的溶液色度去除效率。

混合不足量的 OCI^- 濃度，溶液會因不同的 OCI^- 濃度轉紫色、然後呈粉紅色或橘色^[18]。這個觀察指出氧化劑裂解了染料分子的發色團與反應系統間的鍵結，這也可解釋何以在處理過程中顏色轉換到相當低強度的較長波長段。如圖 8 所示，如要去除溶液中 99% 的 COD 需以 2 g/L NaCl 溶液花 20 分鐘產生足量的氧化劑。大部分的發色基團都帶有一個，或多個拼接的芳香經苯環，在本研究的染料所含蒽醌基是相當穩定，且不容易被分解的^[1]。這可解釋何以本程序可快速分解色度，而卻不易處理 COD。何等人的研究需以莫爾比 44 的 OCI^- ，才能完全氧化 50 mg/L RB 19 溶液中的 COD^[18]。

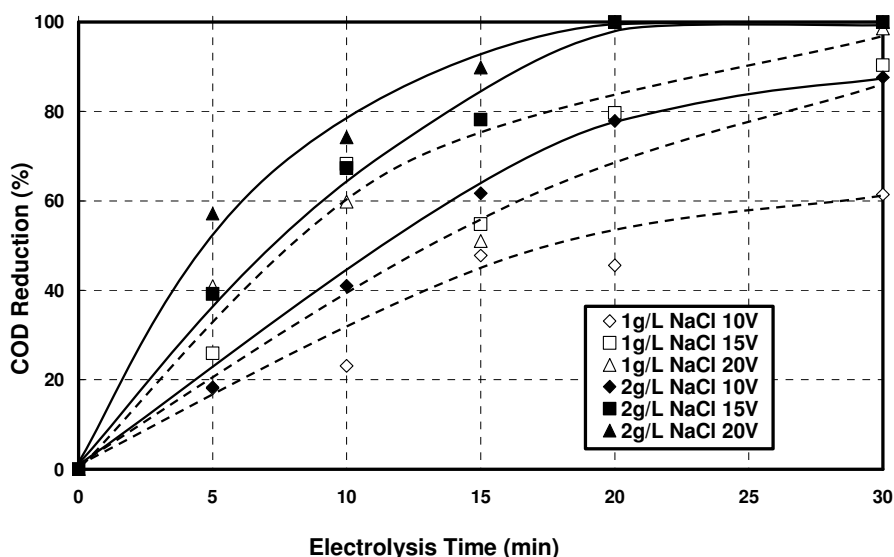


圖 8 以 1g/L 及 2 g/L 之 NaCl 為電解質電解得出之氧化劑 處理 100 mg/L RB 19 染料溶液 COD 去除率

2. 直接電化學處理法

以直接電化學法處理 RB 19 染料，是將有機染料溶液直接注入電解槽直接加以電解。本實驗取 300ml 含 50mg/L RB 19 染料及 1 g/L NaCl 溶液，進行三十分鐘直流電壓分別為 10、15 或 20 伏特的試驗。如圖 9 所示 pH 隨著處理時間增加而增高，不論 NaCl 濃度或施加電壓值多少，在 2 分鐘內 pH 值都迅速增加至最終值，並且在整個處理過程中保持不變。依溶液中的 pH 不同，最終 pH 值約在 8.0 至 9.2 範圍。

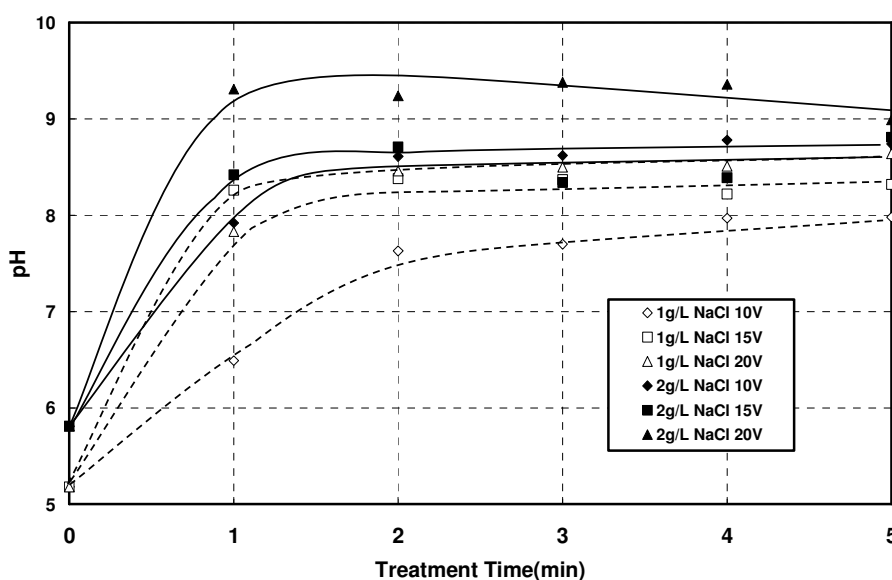


圖 9 以 1 g/L 及 2 g/L 之 NaCl 為電解質直接電解法處理 50 mg/L RB 19 染料溶液 pH 隨時間的變化

如圖 10 所示 ORP 測值在處理過程中度斷上下跳動，特別是在低 NaCl 濃度時有 ORP 測值。一般來說，在 1 g/L NaCl 溶液 10V 電壓作用下，整個處理過程會有最大的 ORP 測值。由於 1 g/L NaCl 溶液在相對低 pH 值的平衡條件下，氯氧化合物會轉向 HOCl，如前述 HOCl 比 OCl⁻擁有較高的氧化還原電位，縱然兩種化合物的量一樣，HOCl 會對於溶液整體 ORP 的測值有較大的貢獻量。

70 電氧化處理反應性染料廢水之反應機制探討

Vlyssides 的研究也有相同的發現^[30]，即 pH 值愈高時 ORP 愈低，這可由 HOCl 與 OCl⁻的分佈加以解釋。另一種可能則是在溶液中有其它氧化劑如 O₃、H₂O₂ 產生，雖然目前還沒建立在氧化劑與 ORP 之間的定量關係，但從本實驗的觀察很明顯地可以看出，在低 pH 值時有 HOCl 及其它氧化劑的生成。

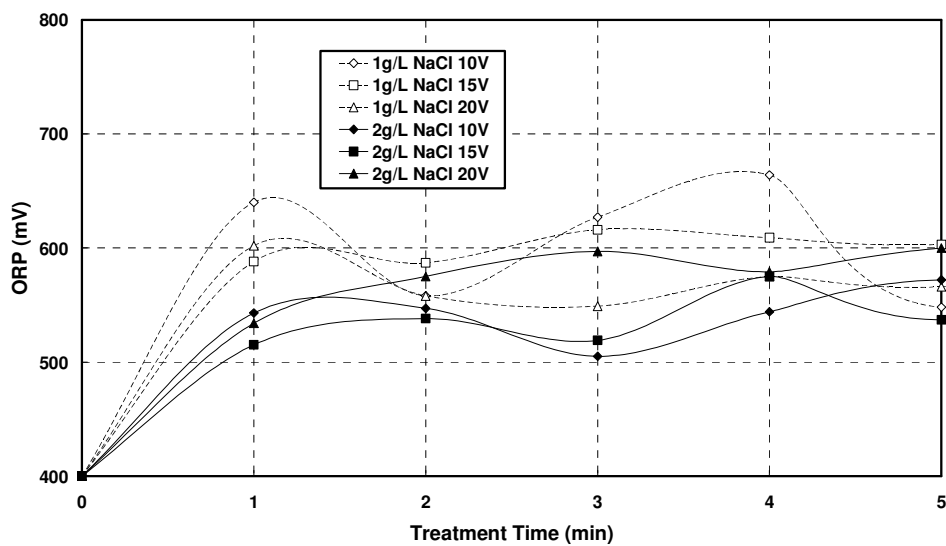


圖 10 以 1 g/L 及 2 g/L 之 NaCl 為電解質直接電解法處理 50mg/L RB 19 染料溶液 ORP 隨時間的變化

以直接電化學處理法所產生的三種氧化途徑，預期可以有效地去除染料廢水的色度與 COD。圖 11 是以 1 g/L NaCl 為電解質，處理 50 mg/L RB 19 染料溶液的色度與 COD 的效果。圖 12 是以 2 g/L NaCl 為電解質，同樣處理 50 mg/L RB 19 染料溶液的色度與 COD 的效果。如同預期，在以上兩種條件下 1 分鐘內色度即迅速被除去。在 COD 去除率方面，NaCl 的濃度愈高則具有愈高的 COD 去除率。在 2 g/L NaCl 溶液條件下，需 5 分鐘可達 84% 的 COD 去除，但是在 1 g/L NaCl 溶液條件下，則需 10 分鐘才能達到相同的 COD 去除率。

Esteves 與 Silvera 曾研究以鈦金屬鍍上 RuO_2 為電極，採平行電極的電解槽分解 RB 19 染料廢水^[12]，該研究以 8 伏特電壓通過 1.5 cm 的電極間距，處理 15 分鐘可達 87% 的 COD 去除率。本研究的系統近似該研究，並且也獲得類似的結果。另外，Rajkumar 研究以鈦金屬網鍍上 TiO_2 、 RuO_2 及 IrO_2 的混合物為電極，也得到類似結果^[14]，雖然該研究比較關注操作參數及反應中間產物的影響，但也有部分 COD 去除率的資料可供比對。該系統以 1.5 g/L NaCl 濃度及 9 Ah/L 的電流負載，處理 400 mg/L RB 19 染料溶液得到 56% 的 COD 去除率。由圖 12 曲線中選取 15V 電壓條件的 COD 去除率數據與其比較，在 15V 電壓兩極間平均電流密度 15 mA/cm^2 條件下，處理 5 分鐘的相對的電流負載為 0.42 Ah/L，相對本研究可在較低電流負載下獲得相近的 COD 去除效果。從各研究團隊的結果在色度與 COD 去除率的差異，都指出需針對電解反應器設計與程序優化進行完整的研究必要性。

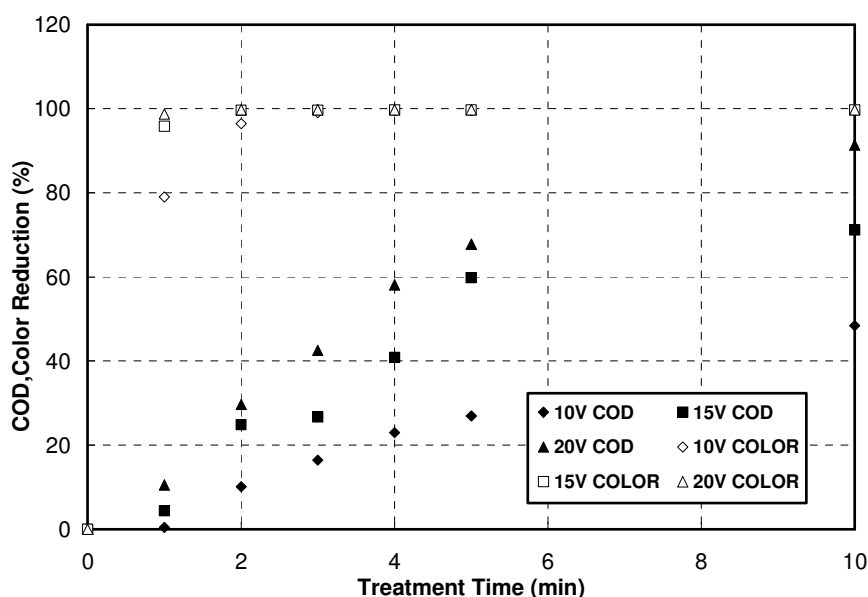


圖 11 以 1 g/L NaCl 為電解質直接電解法處理 50 mg/L RB 19 染料溶液色度與 COD 去除率

72 電氧化處理反應性染料廢水之反應機制探討

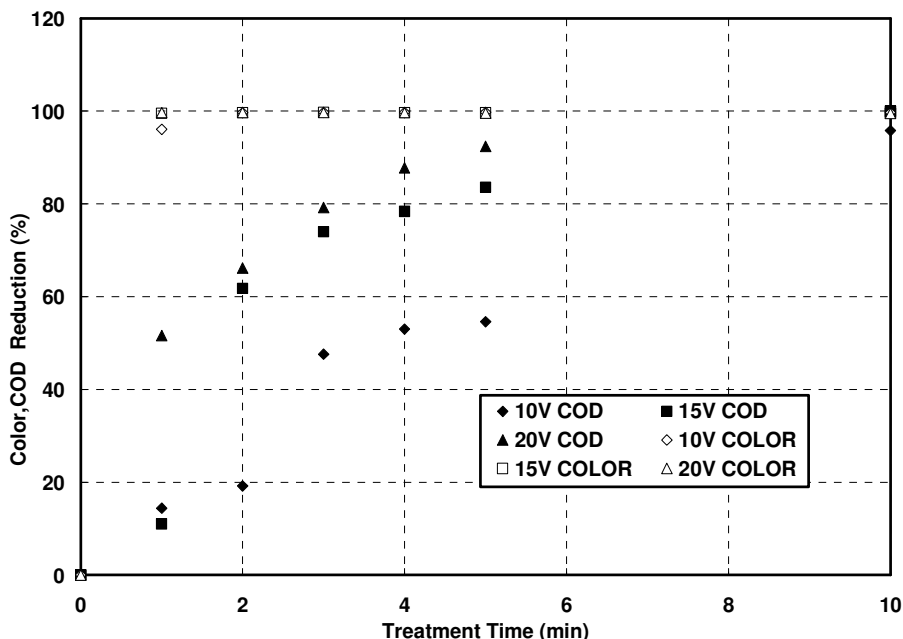


圖 12 以 2 g/L NaCl 為電解質直接電解法處理 50 mg/L RB 19 染料溶液色度與 COD 去除率

3. 綜效作用

要將程序最佳化的第一步是掌握程序的化學反應，比較各反應條件，需用 60 分鐘電解完成 OCl^- 氧化劑^[18]，若要達成將 50mg/L 濃度的 RB 19 染料溶液處理超過 95% 的 COD 去除率，需以間接電氧化處理需要 20 分鐘，以直接電氧化處理需要 10 分鐘。這裡值得探討的是如果只有 OCl^- 是唯一有作用的氧化劑，何以會有這樣的差異？基本假想是這當中有 3 個主要的反應途徑，也就是受到氯氧化物的氧化，受到二次氧化反應物的氧化，與受到電極板上直接氧化作用，使有機分子在電氧化程序中被分解。直接電氧化程序提供 3 種反應途徑，而間接電氧化程序只提供以氧化劑分解染料分子的兩種反應途徑。

過去研究已提出有關 RB 19 染料與 OCl^- 的去色反應動力方程式^[18]，該反應與 RB 19 染料濃度呈 0.5 階的反應動力，其近似 0.5 階的直觀反應常數(k') 與 OCl^- 濃度成正比。圖 13 中的虛線顯示反應常數 k' 與 OCl^- 濃度的線性相關性。

在此直觀反應常數 k' 是定義為真正反應常數與總氧化劑濃度的乘積。在本情況 OCl^- 是溶液中唯一存在的氧化劑。為了進行比較，我們進行一系列的實驗，以獲得各種間接電氧化反應的直觀反應常數 k' ，並以電解 NaCl 溶液產生 OCl^- 。在電解過程中，在固定時間取樣以量測 OCl^- 的含量。電解後將含 OCl^- 的樣品與 RB 19 溶液混合，再以分光光度計定波長 601 nm 連續監測其吸光度，並以此資料用方程式(6)來得出直觀反應常數 k' ^[18]。圖 13 中的實線為各種 OCl^- 濃度下的直觀反應常數 k' 。在同樣的 OCl^- 濃度條件下，間接電氧化反應顯示具有較高的直觀反應常數 k' ，因為 k' 是真正反應常數與總氧化劑濃度的乘積，當 k' 的值愈高，代表有愈多的二次氧化劑在間接電氧化程序的電解 NaCl 溶液時產生，這些二次氧化劑與氯化合物加總成總氧化劑含量。因此，就算溶液中具有相同的 OCl^- 濃度，間接電氧化法的去色處理效果會比化學氧化法好。

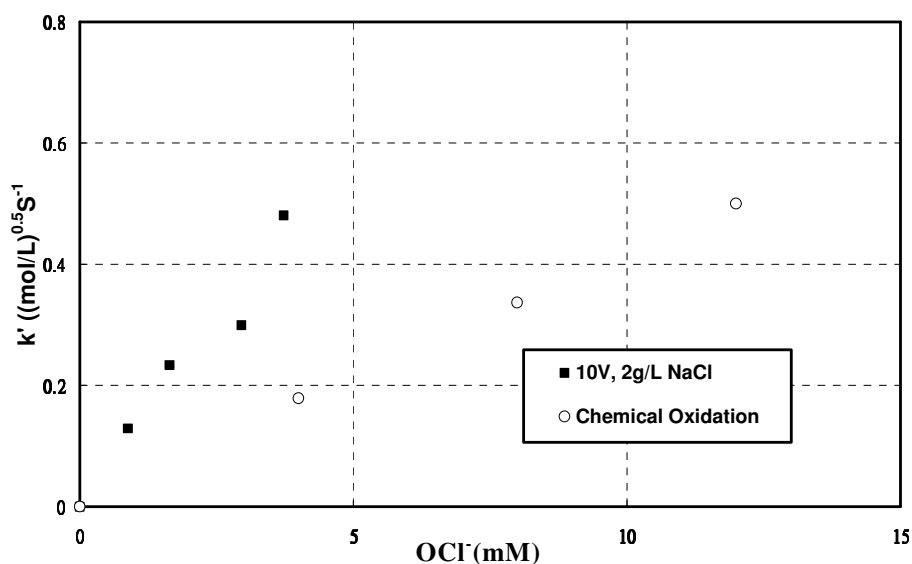


圖 13 RB 19 染料與 OCl^- 反應在化學氧化法與間接電氧化法中的直觀反應常數

74 電氧化處理反應性染料廢水之反應機制探討

為分辨極板表面的電學在去色與去除 COD 的貢獻，以 1g/L NaCl 溶液，分別以直接及間接電化學處理程序，測試處理含 50mg/L 濃度的 RB 19 染料溶液。圖 14 中的虛線代表間接電化學法處理色度的效果，在電流條件下經一分鐘的電解後，就能產生足夠的 OCl⁻與二次氧化劑，可達 62%的去色效率。當以直接電化學法同樣處理一分鐘，其去色效率卻會高於 90%如圖 14 中的實線所示。這兩者的差異在於直接電化學法程序中，染料分子會在極板表面上直接被氧化。在兩分鐘後，直接與間接電化學法均能將色度降低至分光光度計無法檢測的程度。

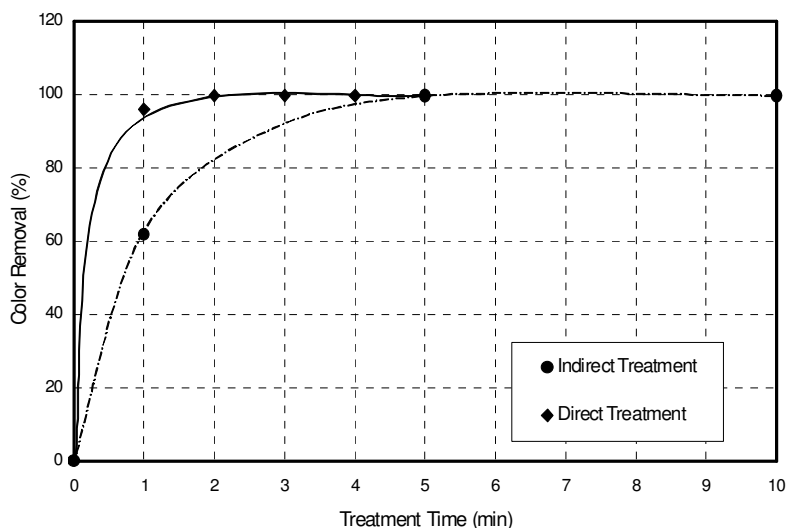


圖 14 在 1 g/L NaCl 電解質 20 V DC 電壓下直接與間接電解法處理 50 mg/L RB 19 染料溶液色度與 COD 去除率

除量測色度的去除率之外，樣品也同時做 COD 的分析。圖 15 顯示直接與間接電化學法處理 COD 的去除效率。如圖所顯示直接電化學法須用 10 分鐘才能獲得高於 99%的 COD 去除率，而間接電化學法則須用兩倍的時間，才能得到一樣的效果。這樣的結果再次確認本研究所提出，在直接電化學法中造成有機

分子分解的 3 個主要氧化反應途徑機制。實驗證明確是因著極板與化學氧化劑的氧化綜效作用，因而大幅縮短 COD 減量的處理時間。

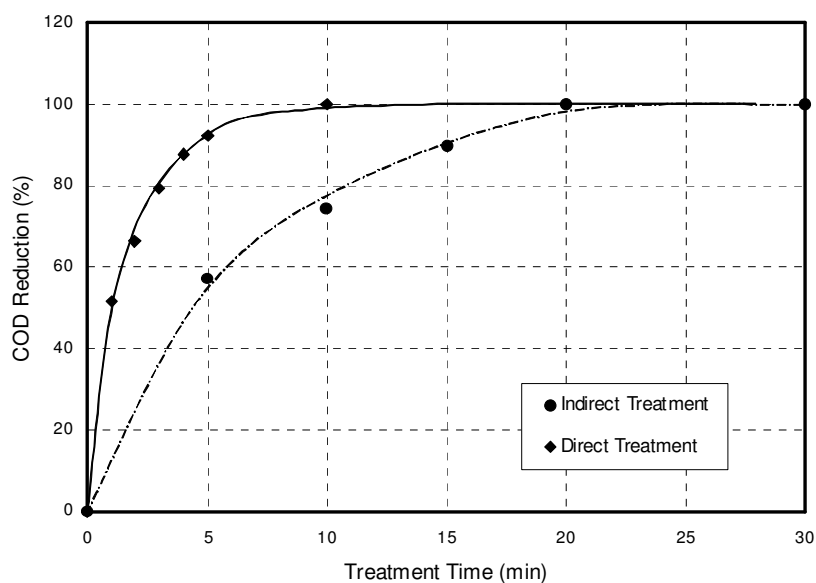


圖 15 在 2g/L NaCl 電解質 20VDC 電壓下直接與間接電解法處理 50mg/L RB 19 染料溶液色度與 COD 去除率

四、結 論

對於含 50~100mg/L 濃度的 RB 19 染料廢水，無論直接或間接電化學處理法都能有效去除色度與 COD。在產生氯氧化合物及二次氧化劑以分解染料分子，以 NaCl 為電解質是必要且有效的。經合理的處理時間，色度與 COD 的去除率均可達 99% 以上。

綜合比較各種條件，如以處理時間以獲得相同水準的色度與 COD 的去除率，直接電化學處理法比間接法有效 4 倍。因間接法中廢水不需與系統直接接觸，間接電化學處理法比較容易設計、操作與維護。但是直接電化學處理法能大幅縮短處理時間，是應用時的一大優點。根據深入的文獻回顧，本研究提出描述電化學氧化分解有機分子的三種反應途徑機制。在直接電化學處理程序上，有機分子除了可被電解槽產生的氯氧化合物及二次氧化劑分解外，還會被電極表面的金屬氧化物直接氧化分解。由於有二次氧化劑存在溶液中，間接電化學處理程序會比化學理程序中只有 OCl₂ 以去色度有效。並且，這三種反應途徑機制也可恰當地描述，何以直接電化學處理法的去色與去 COD 效果都優於間接法。這兩種方法的差異就在電極表面直接氧化的貢獻，因著化學氧化與電極表面直接氧化的綜效作用，可大幅縮短去除色度與 COD 的處理時間。

五、參考文獻

- 1.Shore, J., "Cellulosics Dyeing, Society of Dyers and Colourists," 1995).
- 2.Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., and Nigam, P., "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative," Bioresource Tech. 77, 247. (2001).
- 3.Lorimer, J.P., Mason, T.J., Plattes, M., Phull, S.S., and Walton, D.J., "Degradation of dye effluent," Pure Appl. Chem. 73 (12), 1957. (2001).
- 4.Aleboyeh, A., Aleboyeh, H., and Moussa, Y., "Decolorization of acid blue 74 by ultraviolet/ H₂O₂," Environ. Chem. Lett. 1 (3), 161. (2003).

- 5.Mahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N. Y., and Tabrizi, N. S., "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilization TiO_2 as a photocatalyst," Chem. Eng. J. 112, 191. (2005).
- 6.Khadhraoui, M., Trabelsi, H., Ksibi, M., Bouguerra, S., and Elleuch, B., "Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means of ozone treatment for a water reuse," J. Haz. Mat. 161, 974. (2008).
- 7.Wu, J., Doan, H., and Upreti, S., "Decolorization of aqueous textile reactive dye by ozone," Chem. Eng. J. 142, 156. (2008).
- 8.Liu, H.-L., and Chiou, Y.-R., "Optimal decolorization efficiency of Reactive Red 239 by UV/ TiO_2 photocatalytic process coupled with response surface methodology," Chem. Eng. J. 112, 173. (2005).
- 9.Kim, D.S., and Park, Y. S., "Photocatalytic decolorization of rhodamine B by immobilized TiO_2 onto silicone sealant," Chem. Eng. J. 116, 133. (2006).
- 10.Carneiro, P.A., Fugivara, C.S., Raquel, R.F.P., Nogueira, F.P., Boralle, N., and Zanoni, M.V.B., "A comparative study on chemical and electrochemical degradation of Reactive Blue 4 dye," Portugaliae. Electrochim. Acta 21, 49. (2003).
- 11.Sanroman, M.A., Pazos, M., Ricart, M.T., and Cameselle, C., "Electrochemical decolorization of structurally different dyes," Chemosphere 57, 233. (2004).
- 12.Esteves, M.F., and Silva, J.D., "Electrochemical degradation of Reactive Blue-19 dye in textile wastewater," World Textile Conference, 4th AUTEX Conference. (2004).
- 13.Chatzisymeon, E., Xekoukoulotakis, N.P., Coz, A., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., "Electrochemical treatment of textile dyes and dyehouse effluent," J. Haz. Mat., B137, 998. (2006).
- 14.Rajkumar, D., Song, B.J., and Kim, J.G., "Electrochemical degradation of Reactive Blue 19 in chloride medium for the treatment of textile dyeing wastewater with identification of intermediate compounds," Dyes Pigments 72, 1. (2007).

78 電氧化處理反應性染料廢水之反應機制探討

- 15.Rezaee, A., Ghaneian, M.T., Hashemian, S.J., Moussavi, G., Khavanin, A., Ghanizadeh, G., “Decolorization of Reactive Blue 19 dye from textile wastewater by the UV/H₂O₂ process,” J. Appl. Sci. 8 (6), 1108. (2008).
- 16.Chu, W., and Ma, C.-W., “Quantitative prediction of direct and indirect dye ozonation kinetics,” Water Res. 34, 3153. (2000).
- 17.Parac-Osterman, D., Durasevic, V., and Sutlovic, A., “Comparison of wastewater discoloring methods,” Kem. Ind. 56 (11) 543. (2007).
- 18.Ho, C.-H., Chen, L., Ho, Y.-P., Yang, C.-L., “Oxidative decomposition of Reactive Blue C.I. 19 with sodium hypochlorite,” Env. Eng. Sci. 27 (1), (2010).
- 19.Gemeay, A.H., El-Ghrabawy, G.R., and Zaki, A.B., “Kinetics of the oxidative decolorization of Reactive Blue-19 by acidic bromate in homogeneous and heterogeneous media,” Dyes Pigments 73, 90. (2007).
- 20.Champagne P.-P., Nesheim, M.E., Ramsay, J.A., “Effect of a non-ionic surfactant, Mergol, on dye decolorization of Reactive Blue 19 by laccase,” Enzyme and Microbial Technology, 46, 147. (2010).
- 21.Lee, Y.H., and Pavlostathis, S.G., “Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions,” Water Res. 38, 1838. (2004).
- 22.Moussavi, G., and Mahmoudi, M., “Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles,” J. Haz. Mat., 168, 806. (2009).
- 23.Yang, C.-L., and McGarrah, J., “Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization,” J. Haz. Mater. 127, 40. (2005).
- 24.Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., and Kaul, S., “A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hypochlorite and Fenton reagent,” Wat. Res. 35 (9), 2129. (2001).
- 25.White, G.C., “The Handbook of Water Chlorination,” 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold Co., New York, NY, (1986).

- 26.Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P., and Mantzavinos, D.,
“Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters,” *Wat. Res.* 39, 4177.
(2005).
- 27.Simond, O., Schaller, V., Comninellis, C., “Theoretical model for the anodic
oxidation of organics on metal oxide electrodes,” *Electrochimica Acta* 42 (13-14),
2009. (1997).
- 28.Hach Company. (1997). “Water Analysis Handbook,” Loveland, CO: Hach
Company.
- 29.Eaton, A.D., Clesceri, L.S., and Greenberg, A.D., “Standard Methods for the
Examination of Water and Wastewater,” 19th ed. Washington, DC: American Public
Health Association. (1995).
- 30.Vlyssides, A.G., Loizidou, M., Karlis, P.K., Zorpas, A.A., and Papaioannou, D.,
“Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode,” *J.*
Haz. Mater. B70, 41. (1999).